

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3309765 A1

⑤① Int. Cl. 3:
A01N 31/16

②① Aktenzeichen: P 33 09 765.8
②② Anmeldetag: 18. 3. 83
②③ Offenlegungstag: 20. 9. 84

DE 3309765 A1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Hausmann, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 5653 Leichlingen,
DE; Voegel, Herbert, Dr.; Hänßler, Gerd,
Dipl.-Landw. Dr.; Scheinpflug, Hans, Dipl.-Biol. Dr.,
5090 Leverkusen, DE

Behördeneigentum

⑤④ Fungizide Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Kombinationen mit fungizider Wirkung, die einerseits ein bekanntes Fungizid und andererseits ein pflanzliches Öl oder ein Lecithin oder Linolsäure enthalten.

Patentansprüche

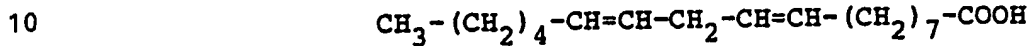
1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt
an einer Wirkstoffkombination bestehend aus
(I) einem der nachfolgend genannten Wirkstoffe aus
der Fungizidgruppe
- 5
- a) 1,4-Benzochinon-1-benzoylhydrazon-4-oxim
b) 6-Methyl-2-oxo-1,3-dithiolo(4,5-b)-chinoxalin
c) N-[2,2,2-Trichlor-1-(3,4-dichloranilin)-ethyl]-
formamid
10 d) N-Dichlorfluormethansulfenyl-N',N'-dimethyl-N-
phenylsulfamid
e) O-Ethyl-S,S-diphenyl-phosphorsäureester
f) Bis-phenyl-(3-trifluormethyl-phenyl)-1-(1,2,4-
triazolyl)-methan
15 g) 2-(2-Furanyl)-1H-benzimidazol
h) 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-
triazol-1-yl)-2-butanon
i) 8-[(1,1'-Biphenyl)-4-yloxy]- α -(1,1-dimethyl-
ethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
20 j) 1-(4-Chlorphenoxy)-1-(1H-imidazol-1-yl)-3,3-
dimethyl-2-butanon
k) 8-(4-Chlorphenoxy)- α -(1,1-dimethylethyl)-
1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
25 l) N-(4-Chlorbenzyl)-N-cyclopentyl-N'-phenylharn-
stoff

und einem pflanzlichen Öl aus der Gruppe II

- 1 a) Sesamöl
b) Sonnenblumenöl
c) Olivenöl
d) Maiskeimöl
5 e) Ricinusöl
f) Baumwollöl
g) Sojaöl

oder

- 2 a) Linolsäure der Formel



oder

- b) einem Lecithin.

2. Fungizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Kombinationen das Gewichtsverhältnis von einem Fungizid aus der Gruppe I zu einem
15 Stoff aus der Gruppe II zwischen 1:0,1 und 1:10 liegt.
3. Fungizide Mittel gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Kombinationen das Gewichtsverhältnis von einem Fungizid aus der Gruppe
20 I zu einem Stoff aus der Gruppe II zwischen 1:0,4 und 1:5,5 liegt.

10-03-73

3309765

- 17 -

- 3 -

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 auf Pilze oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 5 5. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.
6. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder
10 grenzflächenaktiven Mitteln vermischt.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
17. 03. 83
Bas/by-c
Typ III

Fungizide Mittel

Die Erfindung betrifft neue Kombinationen mit fungizider Wirkung, die neben einem bekannten Fungizid einerseits ein pflanzliches Öl oder ein Lecithin oder Linolsäure andererseits enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel
5 weisen eine höhere Wirkung auf als die bekannten Fungizid-Komponenten.

Es ist bereits bekannt, daß z.B. 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon als Fungizid verwendet werden kann (vgl. z.B. R. Wegler, "Chemie der
10 Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", Bd. 4, Seite 208, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1977).

Weiterhin ist bekannt, daß Zusätze von Mineralölen zu Pflanzenschutzformulierungen die Wirkung dieser Formu-
15 lierungen erhöhen können. Allerdings weisen diese Formulierungen oft Nachteile auf, so kann z.B. ein emulgierbares Öl das Herabrollen der Spritzflüssigkeit von den

Pflanzen erhöhen oder es werden phytotoxische Effekte beobachtet. Diese Nachteile und andere können durch Zusatz von Lecithin verhindert werden (vgl. HU-Patent Nr. 176.051).

- 5 Auch ist bekannt, daß Lecithin seiner kolloidalen, oberflächenaktiven, emulgierenden und physiologischen Eigenschaften wegen vielseitig verwendet werden kann. So werden in der Schädlingsbekämpfung Lecithin-Emulsionen hergestellt, die eine gute Stabilität und Haftfestigkeit be-
10 sitzen (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 11, Seiten 549-550, 1960).

- Außerdem sind insektizide Hilfsmittelzusammensetzungen bekannt, die neben einem Insektizid ein pflanzliches Öl, ein pflanzliches Mehl und oberflächenaktive Hilfsmittel
15 enthalten (vgl. Offenlegungsschrift 2 730 205).

- Weiterhin ist bekannt, daß die Wirksamkeit von Pflanzenschutzmitteln, wie z.B. von Fungiziden oder Wachstumsregulatoren, durch Zusatz eines oberflächenaktiven Stoffes in Konzentration, die höher sind als die zur Herab-
20 setzung der Oberflächenspannung benötigten Mengen, erhöht werden kann (vgl. GB 2 057 265). Zu diesen oberflächenaktiven Stoffen zählt auch Lecithin.

- Es wurde nun überraschend gefunden, daß die neuen Kombinationen bestehend aus einem bekannten Fungizid aus
25 der Gruppe I, für die beispielhaft die folgenden Wirkstoffe genannt seien:

- 2 -

- 6 -

- I.
- a) 1,4-Benzochinon-1-benzoylhydrazon-4-oxim
 - b) 6-Methyl-2-oxo-1,3-dithiolo(4,5-b)-chinoxalin
 - c) N-2,2,2-Trichlor-1-(3,4-dichloranilin)-ethyl7-formamid
 - 5 d) N-Dichlorfluormethansulfenyl-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamid
 - e) O-Ethyl-S,S-diphenyl-phosphorsäureester
 - f) Bis-phenyl-(3-trifluormethyl-phenyl)-1-(1,2,4-triazolyl)-methan
 - 10 g) 2-(2-Furanyl)-1H-benzimidazol
 - h) 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon
 - i) 8-7(1,1'-Biphenyl)-4-yloxy7- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
 - 15 j) 1-(4-Chlorphenoxy)-1-(1H-imidazol-1-yl)-3,3-dimethyl-2-butanon
 - k) 8-(4-Chlorphenoxy)- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
 - 20 l) N-(4-Chlorbenzyl)-N-cyclopentyl-N'-phenylharnstoff

und

einem pflanzlichen Öl aus der Gruppe II, für die beispielhaft genannt seien:

- II. 1.
- a) Sesamöl
 - 25 b) Sonnenblumenöl
 - c) Olivenöl
 - d) Maiskeimöl

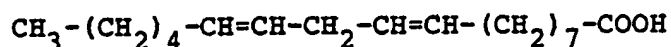
- 4 -

- 2 -

- e) Ricinusöl
- f) Baumwollöl
- g) Sojaöl

oder

- 5 II. 2. a) Linolsäure der Formel



oder

2. b) einem Lecithin

eine besonders breite fungizide Wirksamkeit aufweisen.

- 10 Besonders bevorzugt sind aus der Gruppe I die Verbindungen unter b), h) und i) und aus der Gruppe II 1a), 1b), 2a) und 2b).

- 15 Es ist als überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäßen Kombinationen eine Wirkungssteigerung aufweisen, die weit über die Wirkung üblicher Fungizid-Formulierungen hinausgeht, wobei die pflanzlichen Öle bzw. deren Bestandteile keine Eigenwirkung in den zur Anwendung gebrachten Konzentrationen haben. Diese Wirkungs-
- 20 steigerung von Pflanzenschutzmitteln durch Zusatz bekannter, aber unwirksamer Verbindungen ist besonders wichtig, da dadurch die Wirkstoffkonzentration bei gleich gutem Ergebnis reduziert und somit die Umweltbelastung

- 5 -

- 8 -

herabgesetzt wird. Weiterhin ist die leichte Handhabung solcher Kombinationen hervorzuheben, die als Tankmischung angewendet werden können, d.h. am Ort wird das Fungizid in Wasser suspendiert und das pflanzliche Öl bzw. dessen Einzelbestandteil, dem gegebenenfalls ein Emulgator zugesetzt wird, zugegeben. Die Mischung kann direkt ausgebracht werden, wodurch z.B. keine Stabilitätsfragen auftauchen, was ein weiterer Vorteil ist. Andererseits lassen sich Wirkstoff und pflanzliche Öle bzw. deren Einzelbestandteile in an sich bekannter Weise auch zu Fertigformulierungen verarbeiten.

Die neuen Fungizid-Kombinationen sind somit eine wertvolle Bereicherung im Rahmen der Pilzbekämpfung.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Stoffe bzw. Stoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen u.a. auch zur Bekämpfung des Erregers des Weizenbraunrosts und des Bohnenrosts eingesetzt werden.

- 6 -

- 9.

- Der erhöhte Wirkungseffekt der erfindungsgemäßen Kombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Komponenten in den Kombinationen in relativ großen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gew.-Teil Fungizid der Gruppe I 0,1 bis 10 Gew.-Teile eines der Stoffe aus der Gruppe II, vorzugsweise 0,4-5,5 Gew.-Teile eines Stoffes aus der Gruppe II.
- 10 Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- 20 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.
- 25 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungs-

mittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, 5 aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethyl- 10 formamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie 15 Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie 20 hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organi- 25 schen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpoliglykol-Ether,

- 8 -

- m -

Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

10 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

20 Die erfindungsgemäßen Kombinationen können in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht werden. Die in den Kombinationen enthaltenen Komponenten können aber auch als Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden. Zur besseren Emulgierbarkeit wird vorzugsweise der Komponente aus Gruppe II ein in üblicher Weise verwendeter Emulgator bis ungefähr 10 % des Gewichtsanteils der Komponente II zugesetzt.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in den Formulierungen oder in den verschiedenen Anwendungs-

formen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vor-
liegen, wie Fungiziden, Bakteriziden, Insektiziden, Akari-
ziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogel-
fraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-
verbesserungsmitteln.

5

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formu-
lierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen be-
reiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen,
Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate
angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher
Weise, z.B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen, Sprühen,
Vernebeln, Verdampfen, Injizieren, Verschlämmen, Ver-
streichen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen,
Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

10

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirk-
stoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem
größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allge-
meinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwi-
schen 0,5 und 0,001 %.

15

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirk-
stoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut,
vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

20

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentra-
tionen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von
0,0001 bis 0,02 %, am Wirkungsort erforderlich.

25

- 12 -

- 15 -

Tabelle A

Puccinia Test / protektiv

Wirkstoff bzw. Wirkstoff- kombination	Wirkstoffkonzen- tration in ppm	Krankheitsbefall in %
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1- (1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon (I h) (bekannt)	125	85
S samöl (II/1a) (bekannt)	60 120	100 (% Befall)
Sonnenblumenöl (II/1b) (bekannt)	60 120	100
Lecithin (II/2b) (bekannt)	60 120	100
<u>erfindungsgemäß</u>		
(Ih) + (II/1a)	125 + 60 125 + 120	50 50
(Ih) + (II/1b)	125 + 60 125 + 120	70 50
(Ih) + (II/2b)	125 + 60 125 + 120	85 50

- 13 -

- 16 -

Beispiel B

Uromyces-Test (Buschbohne) / protektiv

Lösungsmittel: 0,001 % Xylol

Emulgator: 0,001 % Ca-ABS-n-Dedecylbenzolsulfon-
saures Calcium

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung emulgiert man das Öl zunächst in erhöhten Mengen Emulgator und Lösungsmittel. Durch anschließende Zugabe einer entsprechend überkonzentrierten Wirkstofflösung werden die erwünschten Konzentrationen erhalten.

10

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Uredosporensuspension des Bohnenrosterregers (*Uromyces appendiculatus*) inokuliert und verbleiben 1 Tag in einer dunklen Feuchtkammer bei 20 bis 22°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit.

15

Die Pflanzen werden dann unter intensiver Belichtung für 9 Tage bei 20 bis 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 bis 80 % im Gewächshaus aufgestellt.

20

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele:

100

3309765

- 14 -
- 12 -

Tabelle B

Uromyces-Test /protektiv

Wirkstoffe bzw. Wirkstoff-
kombination

Wirkstoffkonzentration in ppm

Krankheitsbefall
in %

1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon (Ih) (bekannt)

125

50

Sesamöl (II/1a) (bekannt)

40
80

0
0

Sonnenblumenöl (II/1b) (bekannt)

40
80

0
0

Lecithin (II/2b) (bekannt)

40
80

0
0

Linolsäure (II/2a) (bekannt)

40
80

0
0

erfindungsgemäß

(Ih) + (II/2a)

125 + 40
125 + 80

10
15

(Ih) + (II/1b)

125 + 40
125 + 80

10
10

(Ih) + (II/2b)

125 + 40
125 + 80

50
30

(Ih) + (II/1a)

125 + 40
125 + 80

50
20

100 % Befall

(19) **FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY**



**GERMAN PATENT
OFFICE**

(12) **Patent Application laid open**

(11) **DE 33 09 765 A1**

(51) **Int. Cl.³
A 01 N 31/16**

(21) **File number:** P 33 09 765.8
(22) **Application date:** 18 March 83
(43) **Date laid open:** 20 Sep. 84

(71) **Applicant:**

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) **Inventors:**

Hausmann, Heinz, Dipl.-Chem. Dr.,
5653 Leichlingen, DE; Voega, Herbert,
Dr.; Hanseler, Gerd, Dipl.-Landw. Dr.;
Scheinpflug, Hans, Dipl.-Biol. Dr.,
5090 Leverkusen, DE

(54) **Fungicidal agent**

The present invention concerns new combinations with fungicidal action, containing on the one hand a known fungicide and on the other a vegetable oil or a lecithin or linoleic acid.

Patent claims

1. Fungicidal agent, characterized by a content of a combination of active substances consisting of
(I) one of the following mentioned active substances from the group of fungicides

- a) 1,4-benzoquinone-1-benzoylhydrazone-4-oxime
- b) 6-methyl-2-oxo-1,3-dithiolo(4,5-b)-quinoxaline
- c) N-[2,2,2-trichlor-1-(3,4-dichloraniline)-ethyl]-formamido
- d) N-dichlorfluoromethanesulfenyl-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamide
- e) O-ethyl-S,S-diphenylphosphate
- f) bis-phenyl-(3-trifluoromethyl-phenyl)-1-(1,2,4-triazolyl)-methane
- g) 2-(2-furanyl)-1H-benzimidazole
- h) 1-(4-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone
- i) 8-[(1,1'-biphenyl)-4-yloxy]- α -(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
- j) 1-(4-chlorphenoxy)-1-(1H-imidazol-1-yl)-3,3-dimethyl-2-butanone
- k) 8-(4-chlorphenoxy)- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
- l) N-(4-chlorphenyl)-N-cyclopentyl-N'-phenylurea

and a vegetable oil from group II

- I a) sesame oil
- b) sunflower oil
- c) olive oil
- d) corn oil
- e) castor oil
- f) cottonseed oil
- g) soybean oil

or

- 2 a) linoleic acid of formula



or

- b) a lecithin.

- 2. Fungicidal agent per Claim 1, characterized in that the weight ratio of a fungicide from group I to a substance from group II in the combinations lies between 1:0.1 and 1:10.
- 3. Fungicidal agent per Claims 1 and 2, characterized in that the weight ratio of a fungicide from group I to a substance from group II in the combinations lies between 1:0.4 and 1:5.5.
- 4. Method for control of fungi, characterized in that one uses a combination of active substances per Claim 1 against fungi or their environment.
- 5. Use of combinations of active substances per Claim 1 to control fungi.
- 6. Method for preparation of fungicidal agents, characterized in that one mixes a combination of active substances per Claim 1 with extenders and/or surfactant agents.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Central Division
Patents, Trademarks and Licenses(stamp:) 17 March 83
Bas/by-c
Type IIIFungicidal agent

The invention concerns new combinations with fungicidal action, containing besides a known fungicide on the one hand, a vegetable oil or a lecithin or linoleic acid on the other hand. The agents according to the invention exhibit greater action than the known fungicidal components.

It is already known that, for example, 1-(4-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone can be used as a fungicide (cf., e.g., R. Wegler, *The Chemistry of Plant Protection and Pest Control Agents*, Vol. 4, page 208, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977).

Furthermore, it is known that additions of mineral oils to plant protection formulations can enhance the action of these formulations. Yet these formulations often have drawbacks—for example, an emulsifiable oil can increase the dripping of the spray liquid from the plants, or phytotoxic effects are observed. These and other drawbacks can be hindered by adding lecithin (cf., HU Patent No. 176.051).

It is also known that lecithin can have diversified use, owing to its colloidal, surfactant, emulsifying and physiological properties. Thus, lecithin emulsions are prepared to control pests, such as possess a good stability and adherence (cf. *Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry*, Vol. 11, pages 549-550, 1960).

Furthermore, insecticidal compositions of adjuvant substances are known, containing, besides an insecticide, a vegetable oil, a vegetable powder, and surfactant adjuvants (cf. Patent application laid open 2 730 205).

Furthermore, it is known that the effectiveness of plant protection agents, such as fungicides or growth regulators, can be enhanced by adding a surfactant substance in concentrations higher than the quantities needed to lower the surface tension (cf. GB 2 057 265). Lecithin also falls among these surfactant substances.

Surprisingly, it has now been found that the new combinations consisting of a known fungicide from group I, for which the following active substances can be mentioned as examples:

- I. a) 1,4-benzoquinone-1-benzoylhydrazon-4-oxime
- b) 6-methyl-2-oxo-1,3-dithiol-4,5-b)-quinoxaline
- c) N-[2,2,2-trichlor-1-(3,4-dichloraniline)-ethyl]-formamide
- d) N-dichlorfluoromethanesulfonyl-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamide
- e) O-ethyl-S,S-diphenylphosphate
- f) bis-phenyl-(3-trifluormethyl-phenyl)-1-(1,2,4-triazolyl)-methane
- g) 2-(2-furanyl)-1H-benzimidazole
- h) 1-(4-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone
- i) 8-[(1,1'-biphenyl)-4-yloxy]- α -(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
- j) 1-(4-chlorphenoxy)-1-(1H-imidazol-1-yl)-3,3-dimethyl-2-butanone
- k) 8-(4-chlorphenoxy)- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
- l) N-(4-chlorbenzyl)-N-cyclopentyl-N'-phenylurea

and

a vegetable oil from group II, for which one can mention as examples:

- II. 1. a) sesame oil
b) sunflower oil
c) olive oil
d) corn oil
e) castor oil
f) cottonseed oil
g) soybean oil

or

- II. 2. a) linoleic acid of formula



or

2. b) a lecithin

possess an especially broad fungicidal activity.

Especially preferred are the compounds from group I under b), h) and i) and from group II 1a), 1b), 2a) and 2b).

One may consider it surprising that the combinations of the invention exhibit an enhanced action which goes far beyond the action of conventional fungicidal formulations, wherein the vegetable oils and their components have no effect on their own in the concentrations used for the application. This enhanced action of plant protection agents by adding known, yet ineffective compounds, is especially important, since this reduces the concentration of active substance for the same good results and thus lowers the strain on the environment. Furthermore, one should stress the easy handling of such combinations, which can be used as a tank mixture, i.e., the fungicide is suspended in water at the place of use and the vegetable oil or its individual component, possibly combined with an emulsifying agent, is added. The mixture can be applied directly, so that there are no problems with stability, which is a further advantage. On the other hand, the active substance and vegetable oils or their individual components can also be processed into ready-made formulations in familiar manner.

Thus, the new fungicide combinations are a valuable addition to the field of fungus control.

Fungicidal agents in plant protection are used to control plasmodiophoromycetes, oomycetes, chytridiomycetes, zygomycetes, ascomycetes, basidiomycetes, deuteromycetes.

The good plant toleration of the substances or combinations of substances in the concentrations necessary for control of plant diseases allows a treatment of above-ground plant parts, plantings, seeds, and soil.

As plant protection agents, the combinations of active substances according to the invention can also be used to control the pathogen of wheat brown rust and bean rust.

The enhanced activity effect of the combinations of the invention is especially pronounced with certain concentration ratios. However, the weight ratios of the components in the combinations can be varied in relatively broad ranges. In general, for one part by weight of fungicide of group I

there is 0.1 to 10 parts by weight of one of the substances from group II, preferably 0.4-5.5 parts by weight of a substance from group II.

The active substances or combinations of active substance can be mediated in conventional formulations, such as solutions, emulsions, suspensions, powders, foams, pastes, granulates, aerosols, natural and synthetic fabrics impregnated with active substance, microencapsulations in polymer substances and coated materials for seeds, as well as formulations with combustion units, such as smoke canisters, cans, spirals, etc., as well as ULV cold and warm fog formulations.

These formulations are made in known manner, e.g., by mixing the active substances with extenders, such as liquid solvents, pressurized liquefied gases and/or solid vehicles, possibly making use of surfactant agents, such as emulsifiers and/or dispersing agents and/or foam-generating agents. In the event that water is used as the extender, it is also possible to employ, for example, organic solvents as auxiliary solvents. Basically, the following liquid solvents can be considered: aromatic substances like xylene, toluene, or alkyl-naphthalenes, chlorinated aromatic or chlorinated aliphatic hydrocarbons, such as chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons, such as cyclohexane or paraffins, such as petroleum fractions, alcohols, like butanol or glycol, as well as their ethers and esters, ketones, such as acetone, methylethylketone, methylisobutylketone or cyclohexanone, strongly polar solvents, such as dimethylformamide and dimethylsulfoxide, as well as water; by liquefied gaseous extenders or vehicles is meant such liquids as are in the gas state at normal temperature and under normal pressure, such as aerosol propellant gas, like halogenated hydrocarbons, as well as butane, propane, nitrogen and carbon dioxide; possible solid vehicles are:

for example, natural stone powder, such as kaolin, clay, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite, or diatomaceous earth and synthetic stone powder, such as highly dispersed silicic acid, aluminum oxide and silicates; possible solid vehicles for granulates include: for example, broken and fractionated natural stone such as calcite, marble, mica, sepiolite, dolomite, as well as synthetic granulates made from inorganic and organic flour, as well as granulates from organic material such as sawdust, coconut shells, corn husks and tobacco stems; possible emulsifying and/or foam-generating agents are: for example, non-ionogenic and anionic emulsifiers, like polyoxyethylene/fatty acid esters, polyoxyethylene/fatty alcohol ethers, e.g., alkylaryl polyglycol ether, alkyl sulfonates, alkyl sulfates, aryl sulfonates, as well as protein hydrolysates; possible dispersing agents are: e.g., lignin-sulfite spent liquors and methyl cellulose.

In the formulations, one can use adhesive agents such as carboxymethylcellulose, natural and synthetic powdered, granular, or latex-like polymers, such as gum arabic, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate.

One can use colorants such as inorganic pigments, e.g., iron oxide, titanium dioxide, ferrocyan blue and organic colorants like alizarin, azo- and metal phthalocyanine dyes and trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc.

The formulations generally contain between 0.1 and 95 percent by weight of combination of active substance, preferably between 0.5 and 90%.

The combinations according to the invention can be applied in the form of ready formulations. Yet the components contained in the combinations can also be mixed as individual formulations during application, i.e., they can be used in the form of tank mixtures. For better emulsifiability, a conventionally used emulsifier is preferably added to the component from group II up to approximately 10% of the weight fraction of component II.

The combinations of active substance according to the invention can be present in the formulations or in the various forms of application in mixture with other known active substances, such as fungicides, bactericides, insecticides, acaricides, nematocides, herbicides, substances protecting against consumption by birds, growth factors, plant nutrients and soil structure improvers.

The active substances can be used as such, in the form of their formulations or the application forms prepared from them by further dilution, such as ready-to-use solutions, emulsions, suspensions, powders, pastes and granulates. The application is done in normal fashion, e.g., by pouring, dipping, spraying, squirting, nebulizing, evaporating, injecting, slurring, painting, dusting, scattering, dry pickling, moist pickling, wet pickling, slurry pickling, or encrustation.

The concentrations of active substance in the application forms can vary in a rather large range when treating the plant parts. They generally lie between 1 and 0.0001 wt. %, preferably between 0.5 and 0.001%.

When treating seeds, one will generally require active substance quantities of 0.001 to 50 g per kilogram of seeds, preferably 0.01 to 10 g.

When treating soil, concentrations of active substance of 0.00001 to 0.1 wt. %, preferably from 0.0001 to 0.02%, are required at the place of action.

The good fungicidal action of the new combinations is demonstrated by the following examples. While the individual components exhibit weaknesses in their fungicidal action, the combinations display a broad fungicidal action.

Example 1

Puccinia Test (Wheat) / protective

Solvent: 0.001% xylene

Emulsifier: 0.001% Ca-ABS-n-dodecylbenzene sulfonate

To prepare an effective quantity of active substance, one first emulsifies the oil in elevated amounts of emulsifier and solvent. The desired concentrations are obtained by subsequently adding an appropriate excess concentration of solution of active substance.

To test for protective activity, young plants are inoculated with a spore suspension of *Puccinia recondita* in a 0.1% aqueous agar solution. After drying, the plants are sprayed with the preparation of active substance until dew-moist. The plants remain 24 hours at 20°C and 100% relative humidity in an incubation booth.

The plants are placed in a greenhouse at a temperature of around 20°C and relative humidity of around 80% in order to foster the development of rust pustules.

Table A

Puccinia-Test / protective

Active substance or combination of active substances	Concentration of active substance in ppm	Percent affected by disease
1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1- (1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone (Ih) (known)	125	85
sesame oil (II/1a) (known)	60	100 (% attacked)
	120	100
sunflower oil (II/1b) (known)	60	100
	120	100
lecithin (II/2b) (known)	60	100
	120	100
<u>according to the invention</u>		
(Ih) + (II/1a)	125 + 60	50
	125 + 120	50
(Ih) + (II/1b)	125 + 60	70
	125 + 120	50
(Ih) + (II/2b)	125 + 60	85
	125 + 120	50

Example B

Uromyces Test (Beans) / protective

Solvent: 0.001% xylene
Emulsifier: 0.001% Ca-ABS-n-dodecylbenzene sulfonate

To prepare an effective quantity of active substance, one first emulsifies the oil in elevated amounts of emulsifier and solvent. The desired concentrations are obtained by subsequently adding an appropriate excess concentration of solution of active substance.

To test for protective activity, the young plants are sprayed with the preparation of active substance until drip-wet. After the drying of the spray coating, the plants are inoculated with an aqueous uredospore suspension of the bean rust pathogen (*Uromyces appendiculatus*) and remain one day in a dark moist room at 20 to 22°C and 100% relative humidity.

The plants are then placed in a greenhouse under intense light for 9 days at 20 to 22°C and relative humidity of 70 to 80%.

Evaluation is done 10 days after inoculation.

The compounds according to the following preparation samples exhibit a definite superiority of activity over the state of the art in this test:

Table BUromyces Test / protective

Active substance or combination of active substances	Concentration of active substance in ppm	Percent affected by disease
1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1- (1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone (Ih) (known)	125	50
sesame oil (II/1a) (known)	40	0
	80	0
sunflower oil (II/1b) (known)	40	0
	80	0
lecithin (II/2b) (known)	40	0
	80	0
linoleic acid (II/2a) (known)	40	0
	80	0
} 100% attacked		
<u>according to the invention</u>		
(Ih) + (II/2a)	125 + 40	10
	125 + 80	15
(Ih) + (II/1b)	125 + 40	10
	125 + 80	10
(Ih) + (II/2b)	125 + 40	50
	125 + 80	30
(Ih) + (II/1a)	125 + 40	50
	125 + 80	20